Über die Einwirkung

von

rauchender Bromwasserstoffsäure

auf Fumarsäure und Maleïnsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen

vorgelegt

von

Ludwig Dorn

aus Tübingen.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Tübingen,

Druck von Ludwig Friedrich Fues.

1876.

Über die Einwirkung

von

rauchender Bromwasserstoffsäure

auf Fumarsäure und Maleïnsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen,

vorgelegt

von

Ludwig Dorn

aus Tübingen.

Tübingen,

Druck von Ludwig Friedrich Fues.

1876.

Seinem lieben Freunde und Studiengenossen

Max Rothauer

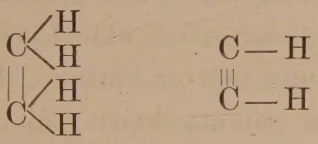
gewidmet

vom Verfasser.

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor Dr. Rudolph Fittig in Tübingen ausgeführt. Für den Rath und Beistand, welchen er mir hiebei, sowie überhaupt bei meinen Studien an der hiesigen Universität in so reichem Masse zu Theil werden liess, sage ich ihm, meinem hochverehrten Lehrer, den wärmsten Dank.

Die Thatsache, dass in den sogenannten „ungesättigten“ Kohlenstoff-Verbindungen die Anzahl der unbefriedigten Affinitäten stets eine gerade ist, hat die Mehrzahl der Chemiker veranlasst, in diesen Verbindungen überhaupt keine freien Valenzen, sondern mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen.

Dieser Auffassung gemäss kämen dem Äthylen, beziehungsweise Acetylen die folgenden Structurformeln zu:



Kekulé, der durch seine Ansichten über die Constitution chemischer Verbindungen zum Begründer der heutigen Auffassung [1]) der Atombindung innerhalb des Moleküls geworden ist [2]),

---

1) Annalen 104, 129 und 106, 129,

2) Kurz nach dem Erscheinen der Kekulé'schen Abhandlung (im Jahre 1858) zeigte auch Couper, und zwar unabhängig von jenem, die Nothwendigkeit auf das Studium der Eigenschaften der Elemente selbst zurückzugehen. (Comptes rendus 46, 1157.)

welch leztere auf dem chemischen Werth der Elemente — abgeleitet aus dem eingehenden Studium der Natur der Grundstoffe selbst — beruht, lässt die Frage, ob bei den „wasserstoffärmern“ Körpern freie Affinitäten anzunehmen, oder ob in ihnen die Kohlenstoffatome dichter an einander gelagert sind, unentschieden [1]); in seinen schönen Untersuchungen über organische Säuren sagt er mit Bezug auf die Fumar- und Maleïnsäure und ihre Homologen von der Formel $C^5H^6O^4$: „An der Stelle des Moleküls“ (der Bernsteinsäure, beziehungsweise Brenzweinsäure), wo die beiden Wasserstoffatome fehlen, sind zwei Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs nicht gesättigt; es ist an der Stelle gewissermassen eine Lücke.“ Und in einer Anmerkung fügt er hinzu: „Man kann natürlich ebenso gut annehmen, die Kohlenstoffatome seien an der Stelle gewissermassen zusammengeschoben, so dass zwei Kohlenstoffatome sich durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Es ist dies nur eine andere Form für denselben Gedanken.“

Kekulé konnte die Frage der Möglichkeit freier Valenzen in organischen Verbindungen mit

---

1) Ann. Suppl. II, 144; vgl. auch Kekulé, Lehrb. der organischen Chemie I, 166.

dem damals vorhandenen Material noch nicht erledigen; er umgieng daher diese schwierige Entscheidung dadurch, dass er die Annahme doppelter Bindung der Kohlenstoffatome mit der freier Affinitäten identificirte.

Wenn wir nun auch heute die Existenz freier Valenzen [1]) mit einer einzigen, auch damals schon bekannten Ausnahme, dem Kohlenoxyd, noch nicht beweisen können, so müssen wir uns doch sagen, dass der chemische Charakter einer Verbindung, welche freie Valenzen enthält, ein anderer sein muss, als der einer mit dieser isomeren, in welcher die Kohlenstoffatome dichter gruppirt, mehrfach gebunden sind. Es ist wohl möglich, allerdings bis jetzt noch nicht bewiesen, dass manche Isomerien nur auf diesen Unterschied in der Bindung der Kohlenstoffatome zurückzuführen sind.

Offenbar werden zwei isomere Verbindungen, von denen die eine „Lücken“ enthält, welche aber bei der andern durch weitere Angriffspunkte der Kohlenstoffatome ausgefüllt sind, sich gegen Reagentien verschieden verhalten.

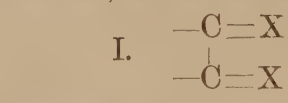
Zu der ersteren werden sich z. B. gewisse

---

1) Ich spreche in dieser Betrachtung auch da, wo es nicht ausdrücklich erwähnt ist, nur von Kohlenstoffverbindungen.

Elemente und Atomcomplexe leichter addiren als zu der lezteren. Dass eine directe Addition in beiden Fällen stattfinden wird, ist nach den bis jezt gemachten Erfahrungen höchst wahrscheinlich. Aber die Bedingungen, unter denen diese Addition bei der einen oder andern Classe von Isomeren erfolgen wird, werden verschieden sein.

Denn bei mehrfacher Bindung der Kohlenstoffatome — mag diese auch noch so locker sein — ist immerhin eine gewisse Kraft erforderlich, dieselbe zu lösen, sie in eine einfache zu verwandeln; während bei einfacher Bindung und ungesättigten Valenzen dieser Kraftaufwand nicht erforderlich ist. Nehmen wir hypothetisch die zwei isomeren Verbindungen, in denen X einen zweiwerthigen Atomcomplex bedeute, so constituirt an, wie es die nachstehenden Formeln



ausdrücken, so müssen wir, unter der Voraussezung des unveränderlichen chemischen Werths des Kohlenstoffatoms annehmen, dass sich die beiden Isomeren gegen die Einwirkung z. B. von Br^2, Cl^2, ClH, BrH, O u. s. w. verschieden verhalten werden. Sei es, dass dieses verschiedene Verhalten von der Temperatur und dem Druck,

bei der die Reaction stattfindet, oder von der Concentration der betreffenden Lösungen oder von den angewandten Mengen oder von irgend welchen andern Umständen abhängig sei — jedenfalls wird das Vorhanden- oder nicht Vorhandensein von Lücken einen Unterschied im Verhalten gegen gewisse, passend gewählte Reagentien bedingen.

Dass Kohlenstoffverbindungen mit ungesättigten Affinitäten existiren können, sehen wir wenigstens an einem Beispiel, am Kohlenoxyd. Aus der volumetrischen Zusammensezung dieses Gases folgt, dass seinem Molekül keine andere Formel zukommen kann als die bekannte:

$$=C=O.$$

Wenn einige Chemiker, um die Existenz freier Valenzen zu leugnen, sagen: im Kohlenoxyd sättigen die beiden nicht durch Sauerstoff befriedigten Angriffspunkte des Kohlenstoffatoms einander gegenseitig, so ist damit durchaus nichts erklärt; denn was soll man sich bei dieser Definition denken?

Wenn nun — und diese Annahme müssen wir machen — im Kohlenoxyd das Kohlenstoffatom freie Valenzen besizt, sollte es dann nicht auch in anderen Verbindungen mit unbefriedigten Affinitäten auftreten können? Die grosse Leichtigkeit,

mit der sich das Äthylen und das Acetylen mit Chlor und Brom vereinigen, berechtigt uns nicht, in diesen Verbindungen die Kohlenstoffatome mehrfach gebunden anzunehmen; denn das Kohlenoxyd hat Lücken und vereinigt sich nicht so leicht mit Chlor als das Äthylen [1]).

Die Beantwortung der Frage: „gibt es ausser dem Kohlenoxyd organische Verbindungen mit freien Affinitäten oder nicht?“ ist keine leichte; sie muss vor allem auf einer breiten Basis empirisch gefundener Thatsachen ruhen; das Material hiezu liefern uns hauptsächlich die isomeren Verbindungen unter den Abkömmlingen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Von diesen wählte ich, auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig die Fumarsäure und die mit ihr isomere Maleïnsäure, um das Verhalten dieser Verbindungen gegen concentrirte Haloidsäuren zu untersuchen.

Äpfelsäure, in einer Retorte erhizt, schmilzt zu einer klaren, schwach gelb gefärbten Flüssig-

1) Überhaupt scheint das Kohlenoxyd keine so ausgezeichnet grosse Neigung zu haben, seine freien Affinitäten zu sättigen, wie man sie aus seiner Constitution folgern könnte; so zeigten J. Remsen und M. S. Southworth (Berl. Ber. VIII, 1414) vor Kurzem, dass durch die Einwirkung des Ozons im Sonnenlicht das Kohlenoxyd nicht oxydirt wird.

keit; bei weiterer Wärmezufuhr verliert sie Wasser, das sich im Hals der Retorte condensirt, und geht in Fumarsäure über, welche sich in nadelförmigen Krystallen aus der vorher klaren Flüssigkeit abscheidet; die Abscheidung nimmt rasch zu, bis schliesslich die ganze Masse fest wird, ein Zeichen, dass alle Äpfelsäure in Fumarsäure umgewandelt ist. Bei vorsichtigem Erhizen auf 150° gelingt es, die Äpfelsäure fast ausschliesslich in Fumarsäure überzuführen. Ein Theil der Fumarsäure geht jedoch stets durch Wasserabspaltung in Maleïnsäureanhydrid über, welches sich in langen, farblosen Nadeln an den kälteren Theilen der Retorte festsezt.

Bei raschem Erhizen der Äpfelsäure oder bei directem Erhizen der Fumarsäure destillirt das Maleïnsäureanhydrid, dessen Schmelzpunkt bei 60° liegt, in Öltropfen über; diese gehen, unter Wasser aufgefangen, in die der Fumarsäure isomere Maleïnsäure über; in einer trockenen Vorlage gesammelt erstarrt das Maleïnsäureanhydrid zu farblosen Krystallen. Um das Anhydrid (dessen Siedepunkt 196° ist) ganz rein zu erhalten, genügt eine zweimalige fractionirte Destillation des direct aus Fumarsäure erhaltenen Produktes.

Die Fumarsäure krystallisirt aus ihrer wässrigen Lösung in Nadeln oder in Blättchen, zu-

weilen auch in Warzen. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in siedendem aber ziemlich leicht löslich. (Ihre Löslichkeit in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist eine geringe.) Der Versuch, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, ergab, dass diese Säure nicht schmilzt, sondern zwischen 250° und 280°, unter Abscheidung von wenig Kohle, in den kälteren Theil des Röhrchens in farblosen Nadeln sublimirt. Ein Theil der Fumarsäure geht jedoch, so erhizt, stets in Maleïnsäureanhydrid über, denn oberhalb der nadelförmigen Krystalle zeigen sich klare Tröpfchen, welche beim Erkalten zu undurchsichtigen dünnen Krusten erstarren. Auf 60° erhizt schmelzen diese Krusten wieder, während die Nadeln bei dieser und höherer Temperatur vollkommen unverändert bleiben.

Die Maleïnsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in schönen farblosen Prismen; Schmelzpunkt 130°; bei 160° spaltet sie sich in ihr Anhydrid und Wasser.

Die Fumar- sowie die Maleïnsäure sind zweibasisch; beiden kommt daher die empirische Formel $C^2 H^2 (COOH)^2$ zu. Die Verschiedenheit der beiden Säuren ist daher in einer verschiedenen Constitution des Radicals C^2H^2 zu suchen.

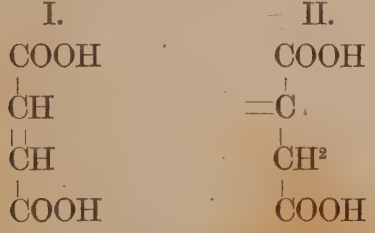
Bei der Electrolyse geben beide Säuren am

+Pol Acetylen, am —Pol Bernsteinsäure. (Die Maleïnsäure geht hiebei jedoch theilweise in Fumarsäure über [1]).

Durch Anlagerung zweier Wasserstoffatome geben beide Säuren dieselbe und zwar Äthylen-Bernsteinsäure.

Durch Addition von Brom dagegen geht die Fumarsäure in gewöhnliche Dibrombernsteinsäure, die Maleïnsäure aber in Isodibrombernsteinsäure über.

Sowohl diese Thatsachen, als die Entstehung der beiden Isomeren aus der Äpfelsäure machen es wahrscheinlich, dass der Fumarsäure die Constitutionsformel I., der Maleïnsäure aber die Formel II. zukommt.



Namentlich wird durch diese Formeln die Thatsache, ungezwungen und ohne die Annahme einer molekularen Umlagerung, erklärt, dass beide Säuren dieselbe Bernsteinsäure:

---

1) Annalen 131, 79.

COOH
|
CH^2
|
CH^2
COOH

liefern. Wenn obige Annahme von der Constitution der Maleïnsäure richtig ist, wenn sie wirklich freie Affinitäten enthält, so muss sie sich z. B. gegen Bromwasserstoff anders verhalten als die isomere Fumarsäure, in der wir doppelte Bindung der mittleren Kohlenstoffatome annehmen.

Es war vorauszusehen, dass die Maleïnsäure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure zusammengebracht, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dieser vereinigen werde, während bei der Fumarsäure dieselbe Addition wahrscheinlich erst bei höherer Temperatur stattfinden werde.

Der Versuch hat diese Voraussezung nur zum Theil bestätigt, da die Maleïnsäure, mit Bromwasserstoffsäure zusammengebracht, schon bei 0^0 eine molekulare Umlagerung erleidet, indem sie theilweise in Fumarsäure übergeht.

Der Erste, welcher die Einwirkung von Haloidsäuren auf Fumar- und Maleïnsäure untersuchte, war Kekulé [1]). Da derselbe durch die Einwir-

1) Ann. Suppl. I, 129.

kung von Brom auf Fumarsäure, bei Gegenwart von Wasser und beim Erhizen im Wasserbade, Dibrombernsteinsäure erhalten, und somit das erste Beispiel einer Addition von Brom zu organischen Säuren geliefert hatte, so hoffte er, dass auch Bromwasserstoff und Wasserstoff sich direct mit Fumarsäure zu Monobrombernsteinsäure, resp. Bernsteinsäure verbinden würden.

Durch Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande sowohl, als durch Erhizen mit Jodwasserstoffsäure gelang es ihm in der That, die Fumarsäure mit Leichtigkeit in Bernsteinsäure überzuführen. Der Versuch mit Bromwasserstoff gab jedoch nicht das gewünschte Resultat; Kekulé sagt hierüber: „Man muss Tage lang auf mindestens 120° erhizen, um bemerkbare Mengen der Substanzen in Verbindung zu bringen. Das Product scheint seinen Eigenschaften nach Monobrombernsteinsäure zu sein. Bei der Schwierigkeit, die seine Darstellung und mehr noch seine Reinigung darbietet, ist es mir indess bis jezt nicht möglich gewesen, diess völlig festzustellen.“ (Ann. Suppl. I. 133.)

Kekulé fand ferner, dass die Maleïnsäure, ebenso wie die Fumarsäure durch nascirenden Wasserstoff in gewöhnliche Bernsteinsäure übergeführt wird; dass dagegen Jodwasserstoff beim

Erhizen in der Art einwirkt, dass die Maleïnsäure zunächst in Fumarsäure und diese durch längere Behandlung mit Jodwasserstoff in Bernsteinsäure verwandelt wird.

Beim Behandeln mit Bromwasserstoff unter Erhizen geht die Maleïnsäure in Fumarsäure über; dieselbe molekulare Umlagerung erleidet sie beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure.

Brom wirkt bei Gegenwart von Wasser bei 100° in der Art auf Maleïnsäure ein, dass Isodibrombernsteinsäure gebildet wird [1]); gleichzeitig geht jedoch ein Theil der Maleïnsäure in Fumarsäure über, welche dann durch Addition von Brom gewöhnliche Dibrombernsteinsäure liefert.

Kekulé dehnte seine Untersuchungen auch auf die Homologen der Fumar- und Maleïnsäure, auf die Ita-, Citra- und Mesaconsäure aus [2]) und kam hiebei zu den eben beschriebenen ähnlichen Resultaten.

---

1) Ann. Suppl. I, 134 und Suppl. II, 92.
2) Ann. Suppl. I, 338 und Suppl. II, 94.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Fumarsäure.

I. Bei gewöhnlicher Temperatur.

Ungefähr 1 Grm. Fumarsäure wurde mit circa 4 cbcm. einer bei 0° gesättigten Bromwasserstoffsäure [1]) übergossen, das Gefäss gut verschlossen und wiederholt umgeschüttelt. Nach drei Tagen wurde durch Asbest abfiltrirt; der feste Rückstand sowie das Filtrat wurden über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet. Nach einigen Tagen, als die Substanz beim Herausnehmen aus dem Exsiccator an der Luft keine Nebel mehr bildete, wurde der feste Rückstand im Luftbad bei circa 70° getrocknet und auf einen etwaigen Bromgehalt untersucht. (Alle in dieser Arbeit vorkommenden Brombestimmungen wurden nach der bekannten Kekulé'schen Methode, durch Zersezen der gebromten Säure mit Natriumamalgam ausgeführt.) Das Resultat war ein negatives, die Substanz enthielt kein Brom. Bei dem Versuch, ihren Schmelzpunkt zu bestimmen, zeigte sie das oben

1) Auch bei allen folgenden Reactionen mit Bromwasserstoffsäure ist, wenn nicht ausdrücklich ein anderer Concentrationsgrad angegeben ist, stets eine solche, bei 0° gesättigte, stark rauchende Säure zu verstehen.

geschilderte Verhalten der Fumarsäure. Auch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser bestätigte den aus den eben angeführten Ergebnissen gezogenen Schluss, dass Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Fumarsäure einwirkt.

Die durch Asbest abfiltrirte Bromwasserstoffsäure hinterliess nach dem Verdunsten einen Rückstand, der jedoch so gering war, dass er nicht näher untersucht werden konnte.

2. Bei 100°. Versuch I. (Vgl. pag. 34.)

Einige Gramm Fumarsäure wurden mit rauchender Bromwasserstoffsäure in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbade erhizt. Nach kurzer Zeit löste sich die Fumarsäure in der Bromwasserstoffsäure zu einer braun gefärbten Flüssigkeit auf; aus dieser schieden sich bei fortgesetztem Erhizen nadelförmige Krystalle ab, die sich theilweise zu compacten harten Massen vereinigten; zugleich wurde durch eine secundäre Zersezung etwas Kohle abgeschieden.

Ein Theil der Krystalle blieb in der heissen Bromwasserstoffsäure gelöst, schied sich aber beim Erkalten der Röhre fast vollständig daraus ab.

Nach 10 Stunden wurde die Röhre aus dem Wasserbade genommen und geöffnet. Die Flüs-

sigkeit wurde von den Krystallen abgegossen und zur Trockne eingedampft; sie hinterliess hiebei einen Rückstand, welcher ein Gemenge von Fumarsäure und Monobrombernsteinsäure zu sein schien, dessen geringe Quantität aber keine eingehendere Untersuchung gestattete.

Die Krystallaggregate, welche sich in der Röhre gebildet hatten, wurden in heissem Wasser aufgelöst, von der abgeschiedenen Kohle durch Filtriren getrennt und die klare Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Nach eintägigem Stehen hatte sich auf dem Boden des Gefässes eine compacte, warzige Krystallkruste festgesezt. Von dieser wurde die Mutterlauge abgegossen und weiter eingedampft. Nach kurzer Zeit schieden sich auch aus dieser Lösung Krystallkrusten ab. Das Product der ersten Krystallisation wurde nun durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Mutterlauge befreit, zwischen Fliesspapier abgepresst und bei 90° getrocknet. Von der trockenen Substanz wurde der Schmelzpunkt bestimmt; sie zeigte im allgemeinen das Verhalten der Monobrombernsteinsäure, indem sie bei 160° unter langsamer Gasentwicklung schmolz; es schien jedoch, als ob ein Theil der Substanz bei dieser Temperatur unverändert bliebe; es war daher wahrscheinlich, dass man es mit einem Ge-

menge von Fumarsäure und Monobrombernsteinsäure zu thun hatte.

Es lag jezt die Vermuthung nahe, dass die Krystalle der zweiten Krystallisation aus reiner Monobrombernsteinsäure bestehen könnten; um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, wurde von den über Schwefelsäure getrockneten Krystallen eine Brombestimmung gemacht.

0,2605 Grm. gaben 0,2234 AgBr = 0,09506
entsprechend 36,5 p.C. Brom,

während die Monobrombernsteinsäure 40,6 p.C. Brom verlangt.

Darauf wurden auch die zuerst erhaltenen Krystalle auf ihren Bromgehalt untersucht:

0,2148 Grm. gaben 0,1799 AgBr = 0,07655 Br,
entsprechend 35,64 p.C. Brom.

Aus diesen Analysen gieng zur Genüge hervor, dass die erhaltene Substanz nicht reine Monobrombernsteinsäure, sondern ein Gemenge dieser mit Fumarsäure war.

Um aus diesem die Monobrombernsteinsäure rein darzustellen, wurde das Product beider Krystallisationen mit kaltem Wasser digerirt, wobei sich der grösste Theil auflöste; die Lösung wurde abfiltrirt und über Schwefelsäure verdunstet. Nach 24 Stunden hatten sich in der Flüsigkeit kleine runde Warzen abgesezt, welche ihren physika-

lischen Eigenschaften nach Fumarsäure waren. Von diesen Krystallen wurde die Mutterlauge durch Filtriren getrennt und weiter verdunstet.

Nach einigen Tagen hatten sich an den Gefässwänden, über der Flüssigkeit, farblose in Wasser leicht lösliche Krystallkrusten angesezt; am Boden des Gefässes zeigten sich ziemlich gut ausgebildete klare, farblose, wenn auch nicht völlig durchsichtige Krystalle. Diese waren, wie wir gleich sehen werden, reine Monobrombernsteinsäure. Beim Herausnehmen aus der Mutterlauge, ja selbst bei längerem Liegen in derselben wird die Oberfläche dieser Krystalle matt; das Krystallsystem konnte daher nicht mit Sicherheit festgestellt werden; dem Anscheine nach waren es stumpfe Quadratoctaeder.

Der Schmelzpunkt wurde bei 159° gefunden.

Um die Reinheit der Substanz zu prüfen, wurde folgende Brombestimmung gemacht:

0,1385 Grm. gaben 0,1316 AgBr = 0,056 Ba.

	Berechnet:	Gefunden:
$C^4H^5BrO^4$	40,61 p.C. Br.	40,43 p.C. Br.

Durch diesen Versuch war also constatirt, dass Fumarsäure mit Bromwasserstoffsäure auf 100° erhizt theilweise in Monobrombernsteinsäure übergeht.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Maleïnsäure bei 0°.

Versuch I. (Vgl. pag. 30.)

Zur Darstellung reiner Maleïnsäure stellt man sich am zweckmässigsten zuerst das Anhydrid dieser Säure nach dem pag. 13 angegebenen Verfahren dar, und löst dieses in wenig Wasser. Aus dieser Lösung krystallisirt die Maleïnsäure beim Verdunsten in ziemlich grossen farblosen Prismen. Die so dargestellte Säure wurde, fein gepulvert, mit rauchender Bromwasserfettsäure zusammengebracht [1]), sie löste sich in dieser ziemlich rasch auf; die Flüssigkeit wurde jedoch nie ganz klar; denn bevor noch die lezten festen Partikelchen verschwunden waren, schieden sich aus der Flüssigkeit kleine farblose Nadeln ab, deren Quantität rasch zunahm, so dass nach kurzer Zeit die ganze Masse in einen dicken Krystallbrei verwandelt war.

Nach ein- bis zweitägigem Stehen wurden diese Krystalle durch Asbest von der Bromwasserstoffsäure abfiltrirt. Das Filtrat (in welchem etwa gebildete Monobrombernsteinsäure wegen

1) Diese Reaction wurde in einem mit Eis umgebenen Gefäss ausgeführt.

ihrer Leichtlöslichkeit in Wasser vermuthet wurde) hinterliess über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet einen äusserst geringen Rückstand, der nicht untersucht werden konnte.

Das von Bromwasserstoff freie krystallinische Pulver wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt; hiebei schieden sich nadelförmige Krystalle ab, welche dem Aussehen nach Fumarsäure waren. Die Schmelzpunkts-Bestimmung, sowie eine Elementaranalyse des erhaltenen Products charakterisirten dasselbe in der That als solche:

0,2318Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:
0,3544 CO^2 und 0,0678 H^2O.

		Berechnet:	Gefunden:
C^4	48	41,4 p.C.	41,70 p.C.
H^4	4	3,45 „	3,25 „
O^4	64	55,15 „	—
		100,00	

Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure bei 0° hatte also die schon von Kekulé beim Erhizen auf 100° beobachtete molekulare Umlagerung der Maleïnsäure in Fumarsäure stattgefunden.

Der eben beschriebene Versuch wurde mit rauchender Jodwasserstoffsäure wiederholt und ergab dasselbe Resultat.

Da nun durch gleichzeitige von Herrn Profes-

sor Fittig ausgeführte Versuche constatirt worden war, dass das Citraconsäureanhydrid durch Behandeln mit Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Monobrombrenzweinsäure übergeht, so lag die Vermuthung nahe, dass das Maleïnsäureanhydrid sich ähnlich verhalten und durch Aufnahme von Bromwasserstoff in Monobrombernsteinsäure übergehen werde.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Maleïnsäureanhydrid bei 0°.

Maleïnsäureanhydrid wurde, fein zerrieben, bei 0° mit Bromwasserstoffsäure gemischt und löste sich in dieser vollkommen klar auf; nach wenigen Minuten begann die Flüssigkeit sich zu trüben; die Abscheidung eines krystallinischen Körpers nahm rasch zu, und nach Verlauf von einer Stunde war die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Da inzwischen durch einen Versuch festgestellt worden war, dass Monobrombernsteinsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure fast unlöslich ist [1]), so war etwa gebildete Brombernstein-

1) Versezt man eine gesättigte, klare Lösung von Monobrombernsteinsäure mit nicht zu viel rauchender Bromwasserstoffsäure, so wird hiedurch die Monobrombernsteinsäure nach einigen Stunden aus ihrer Lösung wieder nahezu vollständig ausgeschieden.

säure in der ausgeschiedenen Krystallmasse, nicht aber in dem Filtrat zu suchen, wie diess früher geschehen war (vgl. p. 24). Der durch Abpressen möglichst gut von Bromwasserstoff befreite Krystallbrei wurde daher über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet, mit wenig kaltem Wasser digerirt und filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich nach einigem Stehen unter dem Exsiccator warzenförmige Krystalle von Fumarsäure, zugleich aber auch Krystalle von Monobrombernsteinsäure ab. Um diese Säure rein zu erhalten, wurde gelinde erwärmt; hiebei löste sich die Monobrombernsteinsäure nach wenigen Augenblicken, während die Fumarsäure ungelöst zurückblieb; um sicher alle Fumarsäure fern zu halten, wurde filtrirt, ehe sich die Monobrombernsteinsäure vollständig gelöst hatte. Nach eintägigem Stehen über Schwefelsäure schieden sich aus dem Filtrat die für die Monobrombernsteinsäure charakteristischen Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 159° gefunden wurde.

Der Rückstand, der sich beim Behandeln mit kaltem Wasser nicht gelöst hatte, wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt; beim Erkalten schied sich sofort Fumarsäure in Nadeln ab, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und durch ihr eigenthümliches Verhalten beim Erhizen hinlänglich kennzeichnete.

Es ist somit nachgewiesen, dass durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Maleïnsäureanhydrid bei 0° die Maleïnsäure sich theilweise direct mit Bromwasserstoff zu Monobrombernsteinsäure verbindet, theilweise aber eine molekulare Umwandlung erleidet und in Fumarsäure übergeht.

Um nun zu entscheiden, ob bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Maleïnsäureanhydrid die angewandten Quantitäten der beiden Substanzen von Einfluss auf die Menge der gebildeten Monobrombernsteinsäure seien, wurden folgende drei Versuche ausgeführt. Es wurden zusammengebracht

	I.	II.	III.
Maleïnsäure-Anhydrid	1 Grm.	1 Grm.	1 Grm.
Rauchende Bromwasserstoffsäure	3 CC.	9 CC.	18 CC.

Bei Versuch II und III löste sich das Anhydrid klar in der Bromwasserstoffsäure auf; die oben beschriebene Abscheidung eines festen Körpers fand bei Versuch II schon nach wenigen Augenblicken, bei Versuch III nach 5 bis 10 Minuten statt, während sie bei Versuch I schon begann, ehe das Maleïnsäureanhydrid ganz gelöst war.

Nach zwei Tagen wurde abfiltrirt, die erhaltenen Producte über Schwefelsäure und Äzkali getrocknet und die Menge der in ihnen enthaltenen Monobrombernsteinsäure durch Brombestimmungen festgestellt. Dabei wurde, um die lezten Spuren von anhängender Bromwasserstoffsäure sicher zu entfernen, die abgewogene Menge regelmässig so lange auf 60—70° erwärmt, bis ihr Gewicht constant blieb.

Die Analysen ergaben das merkwürdige Resultat, dass durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Maleïnsäureanhydrid, gleichviel, in welchem Verhältniss die beiden Körper angewandt werden, stets ein Gemenge von Monobrombernsteinsäure und Fumarsäure gebildet wird, das eine ganz constante Zusammensezung hat.

I.

0,2692 Grm. gaben 0,1705 AgBr = 0,07255 Br, entsprechend 26,95 p.C. Brom.

II.

0,1595 Grm. gaben 0,1016 AgBr = 0,04323 Br, entsprechend 27,10 p.C. Brom.

III.

0,1621 Grm. gaben 0,1016 AgBr = 0,04323 Br, entsprechend 26,67 p.C. Brom.

Werden diese 27 p.C. Brom auf Monobrom-

bernsteinsäure berechnet, so findet man, dass das obige Gemenge 66,5 p.C. Monobrombernsteinsäure und 33,5 p.C. Fumarsäure enthält.

Diese beiden Körper wurden wie oben angegeben aus diesem Gemenge rein dargestellt.

Die Beobachtung, dass Monobrombernsteinsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure fast unlöslich ist, machte es nothwendig, den ersten Versuch mit Maleïnsäure (vgl. p. 24) zu wiederholen; es war leicht möglich — und die Untersuchung bestätigte diese Voraussezung —, dass auch bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Maleïnsäure Monobrombernsteinsäure gebildet wird, welche ich jedoch bei dem ersten Versuch nicht finden konnte, da ich das Product dieser Einwirkung aus heissem Wasser umkrystallisirte, wobei natürlich die Brombernsteinsäure in Lösung bleiben musste, während die Fumarsäure allein sich abschied.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Maleïnsäure bei 0°.

Versuch II. (Vgl. pag. 24.)

Diesmal wurde genau so verfahren wie bei den eben beschriebenen drei Versuchen mit Maleïnsäureanhydrid. Die angewandten Mengen waren:

0,75 Grm. Maleïnsäure auf 3 CC. Bromwasserstoffsäure.

Eine Brombestimmung ergab, dass auch hier neben Fumarsäure Monobrombernsteinsäure sich gebildet hatte, und zwar in demselben Verhältniss, das beim Maleïnsäureanhydrid constatirt worden war.

0,1358 Grm. gaben 0,0862 AgBr = 0,03668 Br, entsprechend 27,01 p.C. Brom.

Die Monobrombernsteinsäure wurde auch aus diesem Gemenge rein dargestellt und ihr Schmelzpunkt bei 159° gefunden.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Äpfelsäure bei 100°.

Da der mit Fumarsäure und Bromwasserstoff bei 100° ausgeführte Versuch mit den Beobachtungen Kekulé's im Widerspruch zu sein schien, welcher durch Einwirkung von destillirter Bromwasserstoffsäure auf Fumarsäure beim Erhizen nur Spuren von Monobrombernsteinsäure erhalten hatte, so war es wahrscheinlich, dass beim Erhizen von Äpfelsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure sich gleichfalls Resultate ergeben würden, welche mit den von Kekulé gefundenen nicht übereinstimmen würden. Kekulé giebt näm-

lich an [1]), dass die Äpfelsäure beim Erhizen mit Bromwasserstoffsäure vollständig in Fumarsäure übergehen kann.

Um gleich die Frage zu entscheiden, ob die angewandte Menge von Bromwasserstoffsäure auf die wahrscheinlich stattfindende Bildung von Monobrombernsteinsäure von Einfluss sei, wurden gleichzeitig vier Röhren mit nachstehenden Quantitäten beschickt:

	I.	II.	III.	IV.
Krystallisirte Äpfelsäure	5 Grm.	5	5	5
Rauchende Bromwasserstoffsäure	6 cbcm	12	18	24

Die Röhren I—III. wurden 40 Stunden, Röhre IV. 48 Stunden lang im Wasserbad erhizt. In allen Röhren schieden sich beim Erkalten, nach längerem Stehen, warzenförmige Krystalle ab; von diesen wurde die Flüssigkeit abgegossen und zur Trockne eingedampft; der Rückstand schien neben abgeschiedener Kohle unveränderte Äpfelsäure, Fumarsäure und wahrscheinlich auch Monobrombernsteinsäure zu enthalten.

Der feste Inhalt jeder Röhre wurde für sich in heissem Wasser gelöst, von der abgeschiedenen Kohle durch Filtriren getrennt, das Filtrat zur

---

1) Annalen 130. 21.

Verjagung von Bromwasserstoff eingedampft, der Rückstand nochmals mit Wasser behandelt und wieder auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet.

Von den so erhaltenen, im Luftbad bei 60° getrockneten Producten wurden Brombestimmungen ausgeführt, welche jedoch keine Aufklärung darüber gaben, von welchem Einfluss die Menge der angewandten Bromwasserstoffsäure auf die Bildung der Monobrombernsteinsäure war. Nur soviel wurde constatirt, dass sich in allen vier Röhren diese Säure (welche aus den erhaltenen Producten, neben Fumarsäure, rein dargestellt wurde) gebildet hatte. Der Bromgehalt der vier verschiedenen Gemenge schwankte zwischen 22 und 34 p.C.

Einwirkung von verdünnter Bromwasserstoffsäure auf Monobrombernsteinsäure bei 100°.

Aus allen diesen und den Kekulé'schen Versuchen schien hervorzugehen, dass Monobrombernsteinsäure beim Erhizen mit Bromwasserstoffsäure theilweise in Fumarsäure und Bromwasserstoff zersezt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt rauchende Bromwasserstoffsäure nicht auf Monobrombernsteinsäure ein, leztere ist aber, wie

schon erwähnt, in dieser Säure sehr schwer löslich.

Wenig Monobrombernsteinsäure wurde mit einem Überschuss von verdünnter Bromwasserstoffsäure 40 Stunden lang im Wasserbade erhizt; die fein gepulverte Monobrombernsteinsäure war nach Ablauf dieser Zeit verschwunden; in der Flüssigkeit hatten sich nadelförmige Krystalle abgeschieden, welche sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser und ihr Verhalten beim Erhizen als Fumarsäure zu erkennen gaben.

Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Fumarsäure bei 100°.

Versuch II. (Vgl. pag. 20.)

Da bei Einwirkung von Bromwasserstoff auf Maleïnsäure (bei gewöhnlicher Temperatur) stets eine ganz bestimmte Menge Monobrombernsteinsäure gebildet wird, so musste die Frage entschieden werden, ob beim Erhizen von Fumarsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure ein ähnliches Verhältniss stattfindet. Der Versuch ergab das unerwartete Resultat, dass, unter geeigneten Bedingungen die Fumarsäure vollständig in Monobrombernsteinsäure umgewandelt wird.

2,75 Grm. Fumarsäure wurden mit 9,5 cbcm

Bromwasserstoffsäure zwölf Stunden lang im Wasserbade erhizt. Die erhaltene Krystallmasse wurde aber nicht aus heissem Wasser umkrystallisirt, sondern nur durch Filtriren und Abpressen von der Bromwasserstoffsäure getrennt, über Schwefelsäure und Kalihydrat getrocknet.

Eine Brombestimmung der trockenen Substanz gab folgende Zahlen:

0,3963 Grm. gaben 0,3794 AgBr = 0,16144 Br.

	Berechnet:	Gefunden:
$C^4H^5BrO^4$	40,61 p.C. Brom.	40,70 p.C.

Die Substanz löste sich auch mit Leichtigkeit in Wasser auf und krystallisirte aus dieser Lösung in den für die Monobrombernsteinsäure charakteristischen Krystallen.

Dieses Ergebniss konnte mit den vorhergegangenen Versuchen mit Fumarsäure und Äpfelsäure, sowie mit den Beobachtungen Kekulé's nur dann in Einklang gebracht werden, wenn die Monobrombernsteinsäure beim Erhizen mit Wasser sich in Fumarsäure und Bromwasserstoff spaltet.

Das Experiment bestätigte in der That diese Vermuthung.

Verhalten der Monobrombernsteinsäure beim Kochen mit Wasser.

Eine concentrirte Lösung von Monobrombernsteinsäure, die in der Kälte keine Krystalle abschied, am aufsteigenden Kühler gekocht, begann nach ungefähr einer Stunde sich, unter Abscheidung eines farblosen, krystallinischen Pulvers zu trüben. Als nach zwei Stunden das Kochen unterbrochen wurde, schied sich beim Erkalten eine beträchtliche Menge dieses Körpers ab. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt; der Niederschlag charakterisirte sich durch seine physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt und Löslichkeit) als Fumarsäure. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, wobei sich Bromwasserstoff entwickelte. Der nicht bedeutende Rückstand schien zum grössten Theil aus unveränderter Monobrombernsteinsäure zu bestehen.

Fassen wir noch einmal die aus obigen Untersuchungen gewonnenen Resultate kurz zusammen, so sind es folgende:

1. Rauchende Bromwasserstoffsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Fumarsäure gar

nicht ein, während sie auf Maleïnsäure in der Art einwirkt, dass Monobrombernsteinsäure und Fumarsäure gebildet wird. Diese Beobachtung bestätigt die Vermuthung, dass in der Fumarsäure die Kohlenstoffatome des Kohlenwasserstoffrests doppelt gebunden sind, in der Maleïnsäure dagegen eine Lücke vorhanden ist; dass diese Säure so ausserordentlich leicht in Fumarsäure übergeht, scheint darauf hinzudeuten, dass — wenn ich mich so ausdrücken darf — die Atome im Molekül der Maleïnsäure in einem labilen Gleichgewichtszustand sich befinden, während sie in der Fumarsäure eine viel stabilere Lage haben, was mit der Vorstellung einer dichteren Gruppirung der Atome im Molekül dieser Säure vollkommen übereinstimmt.

2. Fumarsäure geht, mit einer genügenden Menge rauchender Bromwasserstoffsäure erhizt, vollständig in Monobrombernsteinsäure über; ist dagegen die angewandte Bromwasserstoffsäure verdünnt, so wird — da Monobrombernsteinsäure, mit Wasser gekocht Fumarsäure liefert — die sich bildende gebromte Säure wieder theilweise oder vollständig in Fumarsäure und Bromwasserstoff zurückverwandelt.

3. Wir sind zu dem Schluss berechtigt, dass auch möglichst trockene Äpfelsäure, mit Brom-

wasserstoffsäure erhizt, vollkommen in Monobrombernsteinsäure übergeführt wird; selbstverständlich darf aber, wie dies bei den pag. 32 mitgetheilten Versuchen geschehen ist, das erhaltene Product nicht aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Bei Anwendung einer verdünnten Bromwasserstoffsäure wird es ganz auf den Grad der Verdünnung ankommen, ob sich mehr Fumarsäure oder Monobrombernsteinsäure bilden wird; bei einer stark verdünnten Säure wird höchstwahrscheinlich nur die erstere als Endproduct der Reaction erhalten werden.